

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-031216

(43)Date of publication of application : 04.02.1997

(51)Int.Cl.

C08J 5/18
B65D 65/46
C08G 63/08

(21)Application number : 07-181668

(71)Applicant : MITSUBISHI PLASTICS IND LTD
SHIMADZU CORP

(22)Date of filing : 18.07.1995

(72)Inventor : TERADA SHIGENORI
TAKAGI JUN

(54) POLY(LACTIC ACID) SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a poly(lactic acid) sheet excellent in moldability.

SOLUTION: A poly(lactic acid) polymer with a weight-average molecular weight ranging from 60,000 to 700,000 is used to produce a poly(lactic acid) sheet having the relation between the heat of crystallization ΔT_c and the heat of melting of the crystal ΔH_m satisfying $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m \leq 0.7$, when the sheet is heated to increase its temperature. The poly(lactic acid) polymer with a weight-average molecular weight ranging from 60,000 to 700,000 is used to also give a poly(lactic acid) sheet having no crystallization, point T_c and the melting point T_m .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.09.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-31216

(43)公開日 平成9年(1997)2月4日

(51)IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	CFD		C 0 8 J 5/18	CFD
B 6 5 D 65/46			B 6 5 D 65/46	
C 0 8 G 63/08	NLW		C 0 8 G 63/08	NLW

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平7-181668	(71)出願人	000006172 三菱樹脂株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22)出願日	平成7年(1995)7月18日	(71)出願人	000001993 株式会社島津製作所 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地
		(72)発明者	寺田 滋憲 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂 株式会社長浜工場内
		(72)発明者	高木 潤 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂 株式会社長浜工場内
		(74)代理人	弁理士 近藤 久美

(54)【発明の名称】 ポリ乳酸系シート

(57)【要約】

【課題】 成形加工性に優れたポリ乳酸系シートを提供することにある。

【解決手段】 重量平均分子量が6万以上、70万以下であるポリ乳酸系重合体からなるシートであり、かつ、該シートを昇温したときの結晶化熱量 ΔH_c と結晶融解熱量 ΔH_m との関係 $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$ が0.7以下であることを特徴とするポリ乳酸系シート、および、重量平均分子量が6万以上、70万以下であるポリ乳酸系重合体からなるシートであり、かつ、該シートは結晶化温度 T_c および融解温度 T_m をもたないことを特徴とするポリ乳酸系シート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量が6万以上、70万以下であるポリ乳酸系重合体からなるシートであり、かつ、該シートを昇温したときの結晶化熱量 ΔH_c と結晶融解熱量 ΔH_m との関係 $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$ が0.7以下であることを特徴とするポリ乳酸系シート。

【請求項2】 重量平均分子量が6万以上、70万以下であるポリ乳酸系重合体からなるシートであり、かつ、該シートは結晶化温度 T_c および融解温度 T_m をもたないことを特徴とするポリ乳酸系シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は成形加工性に優れ、自然分解性を有しているポリ乳酸系シートに関する。

【0002】

【従来の技術】各種商品の展示包装用に用いられているブリスター加工品、食品カップあるいはトレーなどは、樹脂製シートを得た後、当該シートを熱成形法である真空成形、圧空成形等により成形して作られるのが一般的である。また、特にブリスター加工品は包装体を通して中の商品を透視できる、透明性に優れているものが好まれている。そこで、上記樹脂製シートにはポリ塩化ビニル系、ポリエチレンテレフタレート系、ポリスチレン系などのシートが使用されている。

【0003】しかしながら、上述したシートは化学的、生物的に安定なため自然環境下に放置されてもほとんど分解されることなく残留、蓄積される。これらは自然環境中に散乱して動植物の生活環境を汚染するだけでなく、ゴミとして埋められた場合にもほとんど分解せずに残り、埋立地の寿命を短くするという問題がある。

【0004】そこで、これらの問題を生じない分解性重合体からなる材料が要求されており、多くの研究、開発が行われている。その一つにポリ乳酸が知られており、様々な用途に使用することが検討されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしポリ乳酸からなるシートは、一般的に、脆性を有しており、上述したようなブリスター加工品あるいはフィルム状の薄い膜を得ようすると、成形時にひび割れあるいは破断等を引き起こしてしまう。このため、従来のプラスチック製品に代替するためには、多くの検討が必要である。

【0006】そこで本発明の課題は、成形加工性に優れたポリ乳酸系シートを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、重量平均分子量が6万以上、70万以下であるポリ乳酸系重合体からなるシートであり、かつ、該シートを昇温したときの結晶化熱量 ΔH_c と結晶融解熱量 ΔH_m との関係 $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$ が0.7以下であることを特徴とするポリ乳酸系シートである、異なる本発明の要

旨は、重量平均分子量が6万以上、70万以下であるポリ乳酸系重合体からなるシートであり、かつ、該シートは結晶化温度 T_c および融解温度 T_m をもたないことを特徴とするポリ乳酸系シートである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明に用いられるポリ乳酸系重合体とは、ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸との共重合体、もしくはこれらの混合物であり、本発明の効果を阻害しない範囲で他の高分子材料が混入されても構わない。また、成形加工性、シートや成形物の物性を調整する目的で、可塑剤、滑剤、無機フィラー、紫外線吸収剤などの添加剤、改質剤を添加することも可能である。

【0009】乳酸としてはL-乳酸、D-乳酸が挙げられ、他のヒドロキシカルボン酸としてはグリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸などが代表的に挙げられる。これらの重合法としては、縮合重合法、開環重合法など公知のいずれの方法を採用することも可能であり、さらには、分子量増大を目的として少量の鎖延長剤、例えば、ジイソシアネート化合物、エポキシ化合物、酸無水物などを使用しても構わない。

【0010】本発明に使用されるポリ乳酸系重合体の重量平均分子量は6万以上、70万以下である。重量平均分子量が6万未満ではシート成形時に引き取った熔融重合体が固化する前に流動してしまい、膜厚の均一なシートを得ることが難しい。また、得られるシートは脆く、わずかな応力や変形で容易に破断、割れが発生する。

【0011】一方、重量平均分子量が70万を越えると、シート成形時に高負荷によってスクリー回転速度が一定しないことや口金内部で熔融重合体の圧力（樹脂圧）が高くなり、メルトフラクチャー等による押出不良につながる。また、口金出口で熔融重合体に高剪断が加わりシートの外観に悪影響を及ぼす等の問題も生じる。なお、押出温度を高くすることにより、樹脂の熔融粘度を下げることはできるが、ポリ乳酸は熱分解しやすいので好ましい方法ではない。

【0012】以上の様に熔融粘度、押出安定性、シートの物性等から、本発明に使用されるポリ乳酸系重合体の重量平均分子量は6万以上、70万以下である。

【0013】上記ポリ乳酸系重合体の水分を除去した後、熔融押出を行いシートを作成する。好ましい熔融温度はポリ乳酸系重合体の組成あるいは分子量によって適宜選択することが好ましいが、通常、140℃から250℃の範囲である。

【0014】シート状に熔融成形されたポリ乳酸系重合体は、回転するキャストドラム（冷却ドラム）に接触させて急冷するのが好ましい。キャストドラムの温度が高いとポリマーがキャストドラムに粘

10

20

30

40

50

着し、引き取れない。さらには、結晶化が促進されて球晶が発達し、後述するように、熱成形および延伸ができない。

【0015】本発明のポリ乳酸系シートは、該シートを昇温したときの結晶化熱量 ΔH_c と結晶融解熱量 ΔH_m との関係 $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$ が0.7以下である。 $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$ はシートの結晶化度を示す指標であり、前記値が0.7を越えたシートは熱成形あるいは延伸を行っても、白化、厚みふれ等の外観不良を生じやすい。

【0016】結晶融解熱量 ΔH_m 、結晶化熱量 ΔH_c は、シートサンプルの示差走査熱量測定(DSC)により求められるもので、結晶融解熱量 ΔH_m は昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温したときの全結晶を融解させるのに必要な熱量であって、重合体の結晶融点付近に現れる結晶融解による吸熱ピークの面積から求められる。また結晶化熱量 ΔH_c は、昇温過程で生じる結晶化の際に発生する発熱ピークの面積から求められる。

【0017】結晶融解熱量 ΔH_m は、主に重合体そのものの結晶性に依存し、結晶性が大きい重合体では大きな値を取る。ちなみにL-乳酸またはD-乳酸の完全ホモポリマーでは 60 J/g 以上あり、これら2種の乳酸の共重合体ではその組成比により結晶融解熱量 ΔH_m は変化する。

【0018】結晶化熱量 ΔH_c は、重合体の結晶性に対するその時のシートの結晶化度に関する指標であり、結晶化熱量 ΔH_c が大きいときには、昇温過程でシートの結晶化が進行する。すなわち重合体が有する結晶性を基準にシートの結晶化度が相対的に低かったことを表す。逆に、結晶化熱量 ΔH_c が小さい時は、重合体が有する結晶性を基準にシートの結晶化度が相対的に高かったことを表す。

【0019】 $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$ を低下させるためには、結晶性の低い重合体を用いることである。L-乳酸とD-乳酸とからなるポリ乳酸の共重合では、両者の組成比により結晶性が異なる。組成比によっては結晶化しない重合体を得ることができる。

【0020】異なる本発明のポリ乳酸系シートは、結晶化温度 T_c および融解温度 T_m をもたない。すなわち、本発明のポリ乳酸系シートは結晶化しない。結晶化しないポリ乳酸系シートは、所望する形状に熱成形あるいは延伸を行うことができる。

【0021】結晶化しないポリ乳酸系シートは、L-乳酸とD-乳酸との組成比を近づけることにより得ることができる。ポリ乳酸系重合体を構成するL-乳酸とD-乳酸との配列順によっても異なるが、通常、L-乳酸とD-乳酸との組成比は $90:10 \sim 10:90$ 、より好ましくは $80:20 \sim 20:80$ の範囲にあるポリ乳酸系重合体を用いることで得られる。

【0022】

【実施例】以下に実施例を示すが、本発明はこれにより限定されない。実施例中に示す測定値は次に示すような条件で測定を行い、算出した。

【0023】

(1) T_g 、 T_c 、 T_m 、 $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$ 示差走査熱量計DSC-7 (パーキンエルマー社製)を用い、フィルムサンプル 10 mg をJIS-K7122に基づいて、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温したときのサーモグラムからガラス転移温度 T_g 、結晶化温度 T_c 、融解温度 T_m および結晶融解熱量 ΔH_m と結晶化熱量 ΔH_c を求め、 $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$ を算出した。

【0024】(2) 重量平均分子量 M_w

以下の測定条件で、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ-HLC-8120GPC (東ソー(株)社製)を用い、標準ポリスチレンと分子量を比較して求めた。

【0025】クロマトカラム: Shim-Packシリーズ (株)島津製作所社製)

溶媒: クロロホルム

サンプル溶液濃度: $0.2\text{ wt}/\text{vol}\%$

サンプル溶液注入量: $200\mu\text{l}$

溶媒流速: $1.0\text{ ml}/\text{分}$

ポンプ・カラム・検出器温度: 40°C

(3) 押出し性

30 mm φ単軸小型押出機を用い、Tダイより熔融押出しを行った。作製条件は次のとおりである。尚、押出温度は分子量に応じて変化させた。

【0026】Tダイ リップ幅: 200 mm リップギャップ: 0.6 mm

スクリュー フルフライト $L/D: 2.5$

(4) 耐折性

シートを長手方向に 30 mm 、幅方向に 10 mm の短冊状に切り出し、該短冊の長手方向の両端を折曲げて、シートの折れ具合を調べた。1種類のシートについて、サンプル数 $n=10$ で行った。全て破断しなかった場合を○、1~2個破断した場合を△、3~4個破断した場合を△、5個以上破断した場合を×と表記した。実用レベルは○以上である。

【0027】(5) 成形性

PLAVAC-FE36PH型 (三和興業社製熱成形機)に $150\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ に切り出したポリ乳酸シートを装着して、赤外線ヒーターで成形温度($60^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 以内)に予熱した。その後、後述する3種類の金型1~3をシートの下から持ち上げ、金型内を真空にして各種のプリスターを成形することにより、成形性を評価した。

【0028】評価は極めて成形容易な場合を○、成形可能の場合を△、成形可能であるが白化、厚みふれ等の外観の悪い場合を△、ほとんど成形できない場合を×と表記した。実用レベルは○以上である。

50 【0029】図1~3に、使用した金型1~3の断面図

(A)と底面図(B)を、各々示す。図1に示す金型1はほぼ皿状であり、図2に示す金型2は底面が四角形の比較的浅いカップであり、図3に示す金型3は底面が円の深いカップである。図3の金型を使用するときのみ、金型とほぼ同形状のプラグを用いてシートを金型底面から3mmまで、シートを押し込んで成形した。

【0030】(実施例1) L-乳酸とD-乳酸の組成比がおおよそ98:2で、重量平均分子量73,000のポリ乳酸を、水分除去のため乾燥空気を送りながら120℃で3時間乾燥した後、30mmφ単軸エクストルーダーにて190℃でTダイより押し出し、キャスト

ィングロール(ロール温度56℃)にて急冷し、厚み約200μmの透明シートを得た。押出性は良好であった。

【0031】(実施例2、3) 実施例1と同様の組成をもった重量平均分子量180,000および620,000のポリ乳酸をそれぞれ210℃、230℃でTダイより押し出した。それぞれ56℃でキャストィングし、約200μmの透明シートを得た。押出性は良好であ

った。押出性は良好であった。

【0032】(実施例4) L-乳酸とD-乳酸の割合が80:20、重量平均分子量の140,000のポリ乳酸を実施例1と同様に200℃で押し出し、54℃でキャストィングして約200μmの透明シートを得た。押出性は良好であ

った。押出性は良好であった。

*

表 1

試料名		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
組 成 比	D 体 (%)	98	98	98	80	98	98
	L 体 (%)	2	2	2	20	2	2
重量平均分子量		73,000	180,000	620,000	140,000	40,000	750,000
ガラス転移温度T _g (℃)		58	58	59	56	57	58
結晶化温度T _c (℃)		106	118	135	—	102	137
融解温度T _m (℃)		174	174	173	—	172	171
(ΔH _m - ΔH _c) / ΔH _m		0.12	0.11	0.10	0	0.14	—
押出し性		良 好	良 好	良 好	良 好	シート幅にバラツキが発生	シート幅、厚みにバラツキが発生
耐 折 性		○	◎	◎	◎	×	—
成 形 性	金型 1	◎	◎	◎	◎	◎	—
	金型 2	◎	◎	◎	◎	○	—
	金型 3	◎	◎	◎	◎	○	—
総 合 評 価		○	◎	◎	◎	×	×

(実施例5) 実施例2で得たシートを熱風循環器内で80℃、約20分間放置することにより、熱処理を施し、結晶化度(ΔH_m - ΔH_c) / ΔH_mを増した。シートは若干白化した。

【0037】(実施例6) キャスティングロールの速度を変化してシートの厚みを400μmとした以外は実施

50

*【0033】(比較例1) 実施例1と同様の組成をもった重量平均分子量40,000のポリ乳酸を190℃でTダイより押し出し、56℃でキャストィングロールにて引き取ろうとしたが、熔融粘度が低すぎ、引き取りが安定せずシート幅が変動した。得られたシートは透明であった。

【0034】(比較例2) 実施例1と同様の組成を持った重量平均分子量750,000ポリ乳酸を230~240℃で押し出し、56℃でキャストィングしようとしたが、熔融粘度が高く、吐出量が安定せず、幅・厚みのそろったシートを得ることができなかった。さらに熔融粘度を下げるため260℃以上で押し出そうとしたが、熱分解によりシート内に発泡が生じ、表面にムラも見られシートの外観はよくなかった。

【0035】実施例1~4、比較例1、2に使用したポリ乳酸のL-乳酸とD-乳酸の組成比と重量平均分子量、シートの押出し性、得られたシートのT_g、T_c、T_m、(ΔH_m - ΔH_c) / ΔH_mを測定し、耐折性と成形性を評価した。総合評価は耐折性と成形性の結果を合わせて評価した。特に優れている場合を◎、実用レベル以上の場合を○、実用レベル以下の場合を△、特に劣っている場合を×と表記した。結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

例2で同様に作製したシートを、70℃で縦・横それぞれ1.5倍に延伸して、結晶化度を増した。得られたフィルムは厚みは約170μmである。

【0038】(比較例3) 実施例2で得たシートを熱風循環器内で110℃、約15分間放置することにより、熱処理を施し、結晶化度(ΔH_m - ΔH_c) / ΔH_mを

増した。シートは白化した。

【0039】(比較例4)実施例6で得た400 μ mのシートを、70℃で縦・横それぞれ2.5倍に延伸して、結晶化度を増した。得られたフィルムの厚みは約60 μ mである。

【0040】実施例5、6、比較例3、4に使用したポ*

*リ乳酸のL-乳酸とD-乳酸の組成比、得られたシートのTg、Tc、Tm、 $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$ を測定し、耐折性と成形性、総合評価を表2に示す。

【0041】

【表2】

表 2

試料No		実施例5	実施例6	比較例3	比較例4
組 成 比	D体(%)	98	98	98	98
	L体(%)	2	2	2	2
ガラス転移温度Tg(℃)		60	59	67	63
結晶化温度Tc(℃)		87	85	80	71
融解温度Tm(℃)		174	175	175	175
$(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$		0.59	0.57	0.94	0.77
耐 折 性		◎	◎	◎	◎
成 形 性	金型1	◎	◎	×	×
	金型2	○	○	×	×
	金型3	△	△	×	×
総合評価		○～△	○～△	×	×

表1より明らかなように、本発明のポリ乳酸系シートである実施例1～4は、押出し性が良好であるため、シートの幅および厚みが均一である。また耐折性、成形性共に優れており、成形加工性全般に優れたポリ乳酸系シートである。実施例4は結晶化温度Tcおよび融解温度Tmをもたないポリ乳酸系シートであり、結晶化度 $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$ はゼロである。

【0042】一方、重量平均分子量が本発明範囲外である比較例1は押出し不良が生じ、得られたシートの耐折性が悪く、脆いシートである。成形性は比較的良好であるが、成形加工性用シートとしては実用的な十分な強度をもたない。また、同様に重量平均分子量が本発明範囲外である比較例2は幅、厚み共に不揃いであり、成形加工性用シートとして使用に耐えられない。

【0043】表2に示される実施例5はポリ乳酸系シートを熱処理しており、また、実施例6は延伸している。このために、結晶化度 $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$ が増しており、金型3のような深いカップには適していない

が、他の性能は優れており、金型1、2のような浅いカップには十分に利用が可能である。

【0044】一方、比較例3、4は $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m$ が0.7を越えており、成形性が劣り、成形加工性用シートとして使用に耐えられない。

【0045】

- 30 【発明の効果】以上説明したように、本発明のポリ乳酸系シートは成形加工性に優れているので、プリスター、容器等の様々な分野での、ポリ乳酸の使用を可能とする。

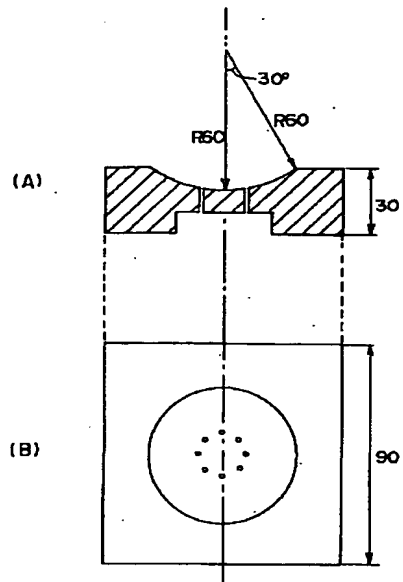
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で使用される金型1の断面図(A)と底面図(B)。

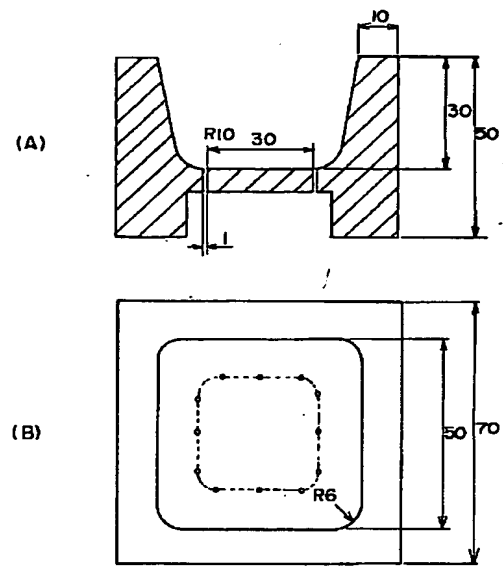
【図2】実施例で使用される金型2の断面図(A)と底面図(B)。

- 40 【図3】実施例で使用される金型3の断面図(A)と底面図(B)。

【図1】



【図2】



【図3】

